

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183449

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl. C08L 23/00
B60R 13/02
C08K 3/00
C08K 5/00
C08K 5/10
C08K 5/14
C08L 9/00
C09K 3/10
F16J 15/10

(21)Application number : 2001-390514

(71)Applicant : RIKEN TECHNOS CORP

(22)Date of filing : 21.12.2001

(72)Inventor : TASAKA MICHIHISA
OGAWA TOMOZO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition for automotive interior and exterior members, constructional packing members or household appliance packing members which excels in extrusion moldability, injection moldability, resistance to bleeding of mono-layer and multi-layer molded articles, resistance to heat distortion, and grip on a coated sheet, a glass sheet and the like.

SOLUTION: The thermoplastic elastomer composition is obtained by subjecting a composition comprising (a) 100 pts.wt. olefin based copolymer rubber, (b) 50-150 pts.wt. conjugated diene based copolymer and/or hydrogenated conjugated diene based copolymer, (c) 25-120 pts.wt. peroxide-decomposable olefin based resin component, and (d) 0.01-3 pts.wt. organic peroxide to melt kneading.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	3 D 0 2 3
B 6 0 R 13/02		B 6 0 R 13/02	B 3 J 0 4 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 H 0 1 7
5/00		5/00	4 J 0 0 2
5/10		5/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L （全 9 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001－390514(P2001－390514)	(71)出願人	000250384 リケンテクノス株式会社 東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号
(22)出願日	平成13年12月21日(2001. 12. 21)	(72)発明者	田坂 道久 東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号 リケンテクノス株式会社内
		(72)発明者	小川 智三 東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号 リケンテクノス株式会社内
		(74)代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】
【課題】 押出成形性、射出成形性、単層及び多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板等とのグリップ性に優れる自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材用熱可塑性エラストマー組成物の提供。
【解決手段】 （a）オレフィン系共重合体ゴム100重量部、（b）共役ジエン系共重合体および／または水添共役ジエン系共重合体50～150重量部、（c）パーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分25～120重量部、及び（d）有機過酸化物0.01～3重量部を含有する組成物を熔融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) オレフィン系共重合体ゴム100重量部に対して、(b) 共役ジエン系共重合体および／または水添共役ジエン系共重合体50～150重量部、(c) パーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分25～120重量部、及び(d) 有機過酸化物0.01～3重量部を含有する組成物を溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (e) エステル系架橋助剤0.01～20重量部を更に含有することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 (a) オレフィン系共重合体ゴムが、DSC測定によるポリオレフィンの結晶化度が20重量％以下、ムーニー粘度(MLV₁₊₄、試験温度125℃)が7～90である請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (b) 成分中の芳香族ビニル化合物がスチレンであり、該スチレンの含有量が20～45重量％であり、(b) 成分の25℃における5重量％トルエン溶液粘度(ASTM D-2196)が5～500cpsであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 (f) 非芳香族系ゴム用軟化剤1～80重量部を更に含む請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 (g) 無機充填剤1～60重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなる自動車内外装部材、建築パッキン用部材又は家電パッキン用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、特に、耐熱変形性、押出成形性、射出成形性、単層および多層成形品の耐ブリード性、グリップ性等に優れる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

【0003】熱可塑性エラストマーの中でも、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン-ブタジエンブロックポリマー(SBS)やスチレン-イソプレンブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富

み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

【0004】また、これらのエラストマー中のスチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したエラストマー組成物は、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性を向上させたエラストマーとして、さらに広く多用されている。

【0005】しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー組成物は、未だゴムの特性、例えば、耐油性、加熱加圧変形率(圧縮永久歪み)や高温時のゴム弾性に問題があり、この点を改良するものとして、上記ブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を架橋させて得られる架橋体が提案されている(例えば、特開昭59-6236号公報、特開昭63-57662号公報、特公平3-49927号公報、特公平3-11291号公報及び特公平6-13628号公報)。

【0006】しかしながら、上記公報に開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は、高温時、特に100℃における圧縮永久歪みが未だに不十分であり、機械強度が低下し易いという問題があり、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。また押出成形では高温時の溶融張力が低いために形状保持性が悪化し、射出成形では成形サイクルが長くなるなど、成形加工面の問題点も多い。

【0007】また、上記公報に開示された組成物はいずれも、ショアA硬さで40以上であり、軟化剤の添加量を増量することによって軟化させているが、かかる場合には、成形品表面にベタツキが発生したり、加熱応力下において軟化剤のブリードアウトを生じ、実用上好ましくなく、特に自動車内外装部材におけるグリップと自動車ボディーとのグリップ性等に劣るという問題点を含んでいるのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、押出成形性、射出成形性、単層及び多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板等とのグリップ性に優れる自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材用熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、オレフィン系共重合体ゴムに、スチレン系エラストマー及びパーオキシド分解型オレフィン系樹脂を配合して架橋処理することにより、グリップ性及び耐熱性に優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の第1の発明は、(a)

オレフィン系共重合体ゴム100重量部に対して、

(b) 共役ジエン系共重合体および/または水添共役ジエン系共重合体50~150重量部、(c) パーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分25~120重量部、及び(d) 有機過酸化物0.01~3重量部を含有する組成物を熔融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物である。

【0011】また、本発明の第2の発明は、(e) エステル系架橋助剤0.01~20重量部を更に含有することを特徴とする本発明の第1の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0012】また、本発明の第3の発明は、(a) オレフィン系共重合体ゴムが、DSC測定によるポリオレフィンの結晶化度が20重量%以下、ムーニー粘度(ML_{1+4} 、試験温度125℃)が7~90である本発明の第1又は2の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0013】また、本発明の第4の発明は、(b) 成分中の芳香族ビニル化合物がスチレンであって、そのスチレン含有量が20~45重量%であり、成分(b)の25℃における5重量%トルエン溶液粘度(ASTM D-2196)が5~500cpsであることを特徴とする本発明の第1~3のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0014】また、本発明の第5の発明は、(f) 非芳香族系ゴム用軟化剤1~80重量部を更に含む本発明の第1~4のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0015】また、本発明の第6の発明は、(g) 無機充填剤1~60重量部を更に含有することを特徴とする本発明の第1~5のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0016】また、本発明の第7の発明は、本発明の第1~6のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなる自動車内外装部材、建築パッキン用部材又は家電パッキン用部材である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明を構成する成分、製造方法、用途について以下に詳細に説明する。

【0018】1. 熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

(1) オレフィン系共重合体ゴム(a)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるオレフィン系共重合体ゴム成分(a)は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の α -オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

【0019】非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、

メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0020】このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム等のエチレン系共重合体ゴムが挙げられる。

10 【0021】オレフィン系共重合体ゴム(a)のDSC測定によるポリエチレンの結晶化度は、20重量%以下が好ましく、より好ましくは15重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以下である。結晶化度が20重量%を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下する。また得られる熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との相容性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなり、熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られない。

20 【0022】ここで、結晶化度は、次の測定方法による値である。

(i) サンプルを重量の分かったアルミバンに入れ、封入前に100Pa以下の圧力下で24時間乾燥する。

(ii) 乾燥後、速やかにサンプル容器全体の重さを測定し加圧密封する。

(iii) DSCのサンプルホルダーにサンプル容器をセットし、10℃/分の昇温速度で230℃まで昇温する。

30 (iv) 230℃で60分維持し、試料を完全に熔融または緩和させる。

(v) 昇温速度と同一速度(10℃/分)で30℃まで冷却する。

(vi) 等温結晶化過程において生成する結晶の完全度が結晶の生成時期と無関係に一定と仮定して、結晶化熱(ΔH_c)から結晶化度を評価する。

(vii) 結晶化度はHDPE(HJ560:日本ポリケム、比重0.964)の結晶化熱(ΔH_c)を100としてオレフィン系共重合体ゴム(a)の結晶化熱(ΔH_c)を重量%で標記する。

40 【0023】さらに、オレフィン系共重合体ゴム成分(a)のムーニー粘度(ML_{1+4} 、試験温度125℃)は、7~90であることが好ましく、より好ましくは15~75である。ムーニー粘度(ML_{1+4} 、試験温度125℃)が7未満では耐油性・耐熱性に乏しく、また90を超えると成形性が劣る。

【0024】具体的な成分(a)としては、例えば、Nordel IP 4520(EPDM, Dupont Dow Elastomers社製)が挙げられる。

50 【0025】(2) 共役ジエン系共重合体および/または水添共役ジエン系共重合体成分(b)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる共役ジエン系共重合体および／またはその水添共役ジエン系共重合体成分(b)は、共役ジエン系共重合体および該共役重合体中の共役ジエン系部分を水素添加または一部水素添加して得られる共重合体であって、以下の(b-1)～(b-3)成分が挙げられる。

【0026】(b-1)芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体及び／又はその水素添加物
本発明で用いる芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体としては、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体であって、数平均分子量が好ましくは5,000～1,000,000であり、より好ましくは10,000～350,000であり、多分散度(Mw/Mn)の値が10以下であり、且つ、その共役ジエン部の1,2結合あるいは3,4結合などのビニル結合含有量が5%以上であり、好ましくは20～90%である。5%未満では得られる成形品の感触が硬くなり、本発明の目的に添わない。ここで、成分(b-1)を構成する芳香族ビニル化合物の含有量は、50重量%以下、好ましくは、5～35重量%である。50重量%を超えると得られる成形品の感触が硬くなり、本発明の目的に添わない。

【0027】成分(b-1)における芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0028】芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物は、ランダムに結合しており、コルソフ[I. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., Vol 1 p. 429 (1946)]の方法によりブロック状の芳香族ビニル化合物含量が全結合芳香族ビニル化合物中10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるのが好ましい。また、該共重合体の水素添加物は、共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0029】成分(b-1)の具体例としては、スチレン・ブタジエンランダム共重合体(SBR)、水素添加スチレン・ブタジエンランダム共重合体(HSBR)を挙げることができる。本発明においては、SBR、HSBRを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0030】(b-2)芳香族ビニル化合物-共役ジ

ン化合物ブロック共重合体及び／又はその水素添加物成分(b-2)は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体及び該ブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水添ブロック共重合体である。

【0031】上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体、及び／又は、水添ブロック共重合体を意味する。)は、芳香族ビニル化合物を5～60重量%、好ましくは、20～50重量%含む。

【0032】芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは、好ましくは芳香族ビニル化合物のみから成るか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物、及び／又は、水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。

【0033】(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または(水素添加された)共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

【0034】これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中の芳香族ビニル化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物の分布は、ランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せであってもよい。

【0035】芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAあるいは(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、それぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0036】(水添)ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択され、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、

イソブレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0037】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるミクロ結合は任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1, 2-ミクロ構造が下限は1%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上、上限は95%以下、好ましくは80%以下、更に好ましくは75%以下である。

【0038】成分(b-2)の水添ブロック共重合体における水添率は、任意に選択することができ、未水添ブロック共重合体の特性を維持しながら耐熱劣化性等を向上させる場合には、共役ジエンに基づく脂肪族二重結合を下限は3%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは7%以上、より更に好ましくは9%以上、上限は85%未満、好ましくは80%未満、更に好ましくは75%未満、より更に好ましくは60%未満水添することが好ましい。また、水添後の1, 2-ビニル結合が0.5~1.2%が好ましく、より好ましくは10%未満、更に好ましくは5%以下、より更に好ましくは3%以下である。

【0039】また、耐熱劣化性及び耐候性を向上させる場合には80%以上、好ましくは90%以上水添することが推奨される。また、ポリイソブレンブロックにおいては、該イソブレン化合物の70~100重量%が1, 4-ミクロ構造を有し、かつ該イソブレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0040】上記した構造を有する本発明に供する水添ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,000であり、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは50,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは、2以下である。水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。なお、本発明における分子量はGPCにより、分子量が既知であるポリスチレンを基準として求めた値である。従って、該値は相対的な値であり、絶対値ではなく、さらに、基準サンプル、装置、データ処理方法等GPCの各条件により±30%程度のばらつきが有り得る。

【0041】ブロック共重合体の溶液粘度(5%トルエン溶液、77°F、ASTM D-2196)の範囲は、5~500cpsが好ましく、より好ましくは20~300cpsである。

【0042】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体

に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。

【0043】上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体(SIS)、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEEP S)、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBBS)等を挙げることができる。本発明においては、該(水添)ブロック共重合体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】(b-3)共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物

本発明で用いる共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物としては、例えば、ブタジエンのブロック共重合体、ブタジエンのブロック共重合体を水素添加して得られる結晶性エチレンブロックと非晶性エチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体(CEBC)等が挙げられる。本発明においては、共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0045】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、50~150重量部であり、好ましくは60~100重量部である。配合量が50重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物のグリップ性が失われる。150重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のグリップ性が低下する。

【0046】(3)パーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分(c)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるパーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分(c)は、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム分散を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。成分(b)は、パーオキシドの存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、熔融時の流動性が増大するオレフィン系の重合体又は共重合体であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の α -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどとの共重合体を挙げることができる。

【0047】上記オレフィン系共重合体のホモ部分のDSC測定による融点は、好ましくは、 T_m が150~167°C、 ΔH_m が25~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度はDSC測定の T_m 、 ΔH_m から推定することができる。 T_m 、 ΔH_m が上記の範囲外では、得られるエラストマー組成物の耐油性や100°C以上にお

けるゴム弾性が改良されない。

【0048】また、成分(c)のメルトフローレート(MFR、ASTM D-1238、L条件、230℃)は、好ましくは0.1~200g/10分、更に好ましくは0.5~100g/10分である。MFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、200g/10分を超えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度が低下する。

【0049】成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、25~120重量部、好ましくは50~100重量部である。120重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られず、従って、例えば、自動車の内外装部材のリップとして用いた場合、自動車ボディーとのグリップ性が悪化する。25重量部以下では成形性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。

【0050】(4)有機過酸化成分(d)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる有機過酸化成分(d)は、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルを連鎖的に反応させて、成分(a)および(b)を架橋せしめる働きをする。また同時に、成分(c)を分解又は架橋して熔融混練時の組成物の流動性をコントロールしてゴム成分の分散を良好にせしめる。成分(d)としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキサン-3が特に好ましい。

【0051】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.02~1重量部である。配合量が0.01重量部未満では、架橋を十分達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が低い。一方、3重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0052】(5)エステル系架橋助剤成分(e)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、エステル系架橋助剤成分(e)を用いることができる。成分(e)は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の上記(d)有機過酸化成分による架橋処理に際して配合することができ、これにより均一、かつ、効率的な架橋反応を行うことができる。また、多量に配合することにより、非芳香族系ゴム用軟化剤、特に、低分子量パラフィン系オイル等を適度に架橋し、熱可塑性エラストマー組成物からのブリードアウトを抑制することができる。

【0053】成分(e)の具体例としては、例えば、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート又はビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを挙げることができる。これらの架橋助剤のうち、トリエチレングリコールジメタクリレートとポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが特に好ましい。

【0054】成分(e)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.02~10重量部、特に好ましくは0.05~3重量部以下である。20重量部を超えると、自己重合性により架橋の度合が低下して効果が得られなくなる。

【0055】(6)非芳香族系ゴム用軟化剤成分(f) 本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、非芳香族系ゴム用軟化剤成分(f)を配合することができる。成分(f)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を挙げることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0056】本発明の成分(f)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は、区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(b)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。本発明の成分(f)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。また、液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン等が挙げられる。

【0057】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20～50000 cSt、100℃における動的粘度が5～1500 cSt、流動点が-10～-15℃、引火点(COC)が170～300℃を示すのが好ましい。さらに、重量平均分子量が100～2,000のものが好ましい。

【0058】成分(f)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは20～60重量部である。配合量が80重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。

【0059】(7)無機充填剤成分(g)
本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、無機充填剤成分(g)を配合することができる。成分(g)は、熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。成分(g)としては、炭酸カルシウム、緑泥石、タルク、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、中空ガラスパール、炭素繊維、チタン酸カルシウム繊維、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)等が挙げられる。これらのうち、炭酸カルシウム、緑泥石、タルクが特に好ましい。

【0060】成分(g)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、配合する場合は、1～60重量部が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。60重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、グリップ力が低下する。

【0061】(8)その他の成分(h)
なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)～(f)の合計100重量部に対して、0～3.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1～1.0重量部である。

【0062】2. 熱可塑性エラストマー組成物の製造

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)～(d)、又は必要に応じて成分(e)～(f)を加えて、各成分を同時にあるいは任意の順に加えて溶融混練することにより製造することができる。

【0063】溶融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは160～220℃である。

【0064】3. 熱可塑性エラストマー組成物の用途
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、多層射出成形性、多層押出成形性、耐熱変形性、塗装板やガラス板とのグリップ性に優れるため、自動車の内外装部材、建築バッキン用部材、家電バッキン用部材等の材料として用いることができ、該部材と金属、ガラスとのグリップ性を改良することができる。

【0065】

【実施例】本発明を以下の実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明で用いた物性の測定法及び試料を以下に示す。

【0066】1. 物性測定方法

(1)比重: JIS K 7112に準拠し、測定を行った。

(2)硬度: JIS K 6253に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。

(3)引張強さ: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。(室温及び100℃で測定した。)

(4)100%伸び応力: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

(5)破断伸び: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

(6)静摩擦係数: HEIDON社製ボール圧子式摩耗試験機(HEIDON-14DK:新東科学)を用いてSUSボール圧子を摩耗治具セットし、さらに押出成形シート表面に摩耗治具をのせ、垂直荷重200g、移動速度200mm/分、移動距離50mmにて測定を行った。

(7)グリップ性: 塗装板またはガラス板の上に、垂直荷重200g/cm²にて、押出成形シートをのせ、引張試験機を用いて、引張速度10mm/分で引張り、動き始める応力の測定を行った。

(8)圧縮永久歪み(CS%): JIS K 6262

に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシート使用した。100℃×22時間、25%変形の条件にて測定した。

(9) 押出成形性：50mm×1mmのシートを押出成形し、フローダウン性、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

○：良い

×：悪い

(10) 射出成形性：130mm×130mm×2mmのシートを射出成形し、その外観を目視により観察し、フローマーク、ヒケ発生の有無を次の基準で評価した。

○：良い

×：悪い

(11) 耐ブリード性：折り曲げてクリップで固定した押出シートを室温と110℃の雰囲気中で168時間放置し、低分子量物のブリード及びブルーミングの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

○：良い

×：悪い

【0067】2. 実施例及び比較例において用いた試料
(1) オレフィン系共重合体ゴム(a)：Nordel IP 4520 (EPDM; Dupont Dow Elastomers社製)

ムーニー粘度(ML₁₊₄、試験温度125℃)：20
結晶化度：1%以下

(2) SBSブロック共重合体成分(b-2)：VECTOR 2518 (商標；DEXCO POLYMERS社製) スチレン含有量：30重量%

溶液粘度75cps (5%トルエン溶液、77°F、ASTM D-2196)

*30

* (3) 水添ブロック共重合体成分(b-2)：セプトン 4077 (商標；クラレ株式会社製)、スチレン含有量：30重量%、数平均分子量：260,000、重量平均分子量：320,000、分子量分布：1.23、水素添加率：90%以上

(4) パーオキサイド分解型ポリプロピレン成分

(c)：PP-BC8 (商標；日本ポリケム株式会社製)、結晶化度：Tm166℃、ΔHm82mJ/mg、MFR1.8g/10分

(5) 有機過酸化物成分(d)：パーヘキサ25B (商標；日本油脂株式会社製)

(6) 架橋助剤成分(e)：TMPT (Trimethylol Propane Trimethacrylate；新中村化学株式会社製) 分子量：338

(7) 軟化剤成分(f)：ダイアナプロセスオイル PW-90 (商標；出光興産株式会社製)

(8) 炭酸カルシウム成分(g)：NS400 (商標；三共精粉株式会社製)

(9) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤成分(h)：HP2215 (商標；チバスベシヤリティケミカルズ製)

【0068】実施例1~4、比較例1~6

表1及び表2に示す量の各成分を用い、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度180℃、スクリュウ回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表1及び表2に示す。

【0069】

【表1】

			実施例			
			1	2	3	4
成分組成	成分(a) EPDM	重量部	100	100	100	100
	成分(b-2) SBS	重量部	80	40	0	40
	成分(b-2) SEPS	重量部	0	40	80	40
	成分(c) PP	重量部	75	75	75	75
	成分(d) Peroxide	重量部	0.25	0.25	0.25	0.25
	成分(e) TMPT	重量部	0.50	0.50	0.50	0.50
	成分(f) PW90	重量部	40	40	40	0
	成分(g) CaCO ₃	重量部	40	40	40	0
	成分(h) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	比重		0.96	0.96	0.96	0.90
	硬度		73	71	68	78
	引張強さ(室温)	MPa	7.2	7.8	8.5	8.7
	引張強さ(100℃)	MPa	0.3	0.7	0.9	0.8
	100%応力	MPa	1.7	1.5	1.2	1.3
	破断伸び	%	450	480	680	620
	静摩擦係数		2	2.1	2.0	1.8
	グリップ性	g	300<	300<	300<	300<
	圧縮永久歪み(100℃、22hr)	%	55	48	45	52
	押出成形性		○	○	○	○
	射出成形性		○	○	○	○
	耐ブリード性		○	○	○	—

【0070】

【表2】

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
成分組成	成分(a) EPDM	重量部	100	100	100	100	100	100
	成分(b-2) SBS	重量部	20	80	40	40	40	40
	成分(b-2) SEPS	重量部	20	80	40	40	40	40
	成分(c) PP	重量部	75	75	20	150	75	75
	成分(d) Peroxide	重量部	0.25	0.25	0.25	0.25	0	3.5
	成分(e) TMPT	重量部	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	成分(f) PW90	重量部	40	40	40	40	40	40
	成分(g) CaCO ₃	重量部	40	40	40	40	40	40
	成分(h) Antioxidant	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	比重		0.95	0.96	0.97	0.95	0.96	0.96
	硬度		63	76	59	91	61	80
	引張強さ(室温)	MPa	4.5	8.1	3.9	9.5	7.2	3.2
	引張強さ(100℃)	MPa	0.4	0.9	0.1	1.3	-	0.3
	100%応力	MPa	1.2	1.8	0.6	2.3	0.5	2.6
	破断伸び	%	480	590	350	460	320	120
	静摩擦係数		1.8	1.3	2.3	0.9	2.5	0.6
	グリップ性	g	180	180	300<	120	300<	60
	圧縮永久歪み(100℃、22hr)	%	60	46	65	89	95	42
	押出成形性		○	×	×	×	×	×
	射出成形性		○	×	×	○	×	×
	耐ブリード性		○	○	○	○	○	○

【0071】表1及び表2より明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物である実施例1～4は、任意成分である成分(e)～(h)の有無にかかわらず、いずれの熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。

【0072】一方、比較例1及び2は、成分(b)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(b)が少ないと、グリップ性が悪化し、成分(b)が多いと、摩擦係数は低くなり、グリップ性が損なわれる。比較例3及び4は、成分(c)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(c)が少ないと、耐熱性、機械特性、成形性が悪化し、成分(c)が多いと、摩擦係数は*

*低くなり、グリップ性が損なわれる。比較例5及び6は、成分(d)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(d)が少ないと、架橋が十分に行われず、耐熱性、成形性が十分でなく、成分(d)が多いと、架橋が進み過ぎて、グリップ性が損なわれる。

【0073】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、押出成形性、射出成形性、単層および多層成形品の耐ブリード性、耐熱変形性、塗装板やガラス板等とのグリップ性に優れた自動車の内外装部材、建築パッキン用部材、家電パッキン用部材に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 K	5/14	C 0 8 K	5/14
C 0 8 L	9/00	C 0 8 L	9/00
C 0 9 K	3/10	C 0 9 K	3/10 K
F 1 6 J	15/10	F 1 6 J	15/10 X

Fターム(参考) 3D023 BA01 BE01
 3J040 EA15 FA06 HA02 HA06 HA21
 4H017 AA04 AB07 AC02 AD01 AE03
 4J002 AC08W BB12Y BB14Y BB15X
 CH024 DA019 DE079 DE139
 DE239 DG049 DJ009 DJ019
 DJ039 DJ049 DJ059 DL009
 EA018 EA028 EA038 EC079
 EH077 EK026 EK036 EK046
 EK056 EU197 FA049 GJ02